

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AA

(11)Publication number : 04-141954
(43)Date of publication of application : 15.05.1992

(51)Int. CI.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 02-265660
(22)Date of filing : 02.10.1990

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
(72)Inventor : TOYOGUCHI YOSHINORI
MIFUJI YASUHIKO
ITO SHUJI
MURAI HIROYUKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To lengthen the span of charging/discharging cycle, and to obtain a nonaqueous electrolytic secondary battery of little self discharge by forming a negative electrode out of lithium or of lithium compound, by defining a nonaqueous electrolyte including lithium salt as electrolyte, and by using a specific positive electrode active material for a positive electrode.

CONSTITUTION: A negative electrode is formed out of lithium or lithium compound, while as a positive electrode of nonaqueous electrolytic secondary battery for which nonaqueous electrolyte including lithium salt is used, a positive electrode active material that is defined by an expression $\text{Li}_x\text{MyMn}(2-y)\text{O}_4$ (where M is any species among Co, Cr, Ni, Ta or Zn; $0.85 \leq x \leq 1.15$; $0.02 \leq y \leq 0.3$) is used. By continuing charging until lithium is extracted from the positive electrode active material, and until the condition $x \leq 0.7$ is reached, the discharge voltage of the nonaqueous electrolytic secondary battery and the like is increased. High energy density is achieved, while the charging/discharging cycle life characteristic and the self discharge characteristic are improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

⑦ 公開特許公報 (A) 平4-141954

⑧ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑨ 公開 平成4年(1992)5月15日

H 01 M 4/58
4/02
10/40

C
Z

8222-4K
8939-4K
8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑩ 発明の名称 非水電解質二次電池およびその正極活性物質の製造方法

⑪ 特 願 平2-265660

⑫ 出 願 平2(1990)10月2日

⑬ 発 明 者	豊 口	吉 徳	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑭ 発 明 者	美 藤	靖 彦	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑮ 発 明 者	伊 藤	修 二	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑯ 発 明 者	村 井	裕 之	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地			
⑱ 代 理 人	弁理士 小 銀 治 明 外2名			

明 細 書

1. 発明の名称

非水電解質二次電池およびその正極活性物質の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) リチウムまたはリチウム化合物からなる負極と、リチウム塩を含む非水電解質と、式



で表わされ、MはCo、Cr、Ni、TaまたはZnのいずれかであり、かつ $0.85 \leq x \leq 1.15$ であり、 $0.02 \leq Y \leq 0.30$ である正極活性物質とで構成され、充電により正極活性物質よりリチウムが抜け、 $x \leq 0.7$ になるまで充電してから放電する非水電解質二次電池。

(2) Li塩と、Mn化合物と、Co、Cr、Ni、TaまたはZnのいずれかの金属塩とを550℃以上の温度で加熱処理する非水電解質二次電池用正極活性物質の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はリチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解質二次電池およびリチウム化合物からなる正極活性物質の製造方法に関する。

従来の技術

リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解質二次電池は高電圧で高エネルギー密度の電池を実現する可能性が期待され、多くの研究が行なわれている。

特に、これら電池の正極活性物質として MnO_2 や TiS_2 がよく検討されている。最近、タックレイらにより $LiMn_2O_4$ が正極活性物質となることが報告された(マテリアル リサーチ プレチン (Material Research Bulletin) 1983年18巻461-472ページ)。 $LiMn_2O_4$ はスピネル構造をした立方晶の結晶構造であり、電池の正極活性物質として用いた場合、電池の放電電圧は約4ボルトの高い電圧を示し、正極活性物質として有望と考えられている。

また、小銀らの報告(第29回電池討論会予稿集135ページ)によれば正極活性物質中へのLi

の出入りにより充電、放電が行われる。正極活物質の組成を $Li \cdot Mn \cdot O_x$ で示すとXの値の変化により充電、放電が起こる。

$Li \cdot Mn \cdot O_x$ 正極活物質中のLi量Xと電池の開路電位の関係を第3図に示す。図からわかるように4ボルト付近と2.8ボルト付近に平坦部を有する2段の電位曲線を示す。

従来のリチウム二次電池では、電位曲線の2.8ボルト付近の2段目に着目し、充電電圧を4ボルト程度に制限し、放電を2ボルト程度まで行う充放電サイクルを行なわせることにより、サイクル寿命の長い電池を得る努力がなされている。この場合、充電放電時の正極の過電圧を考慮すると、Li量Xが約1から1.85まで変化させる充放電に対応している。

例えば、特開平2-65081号公報には、リチウム塩とマンガン酸化物と金属酸化物(MoやNb, W, Ru, Co, Ti, Bi, Cu, Crから選ばれた酸化物)の混合物とを350~430℃で熱処理した活物質が提案されている。また

特開平2-139861号公報には、850℃の高温で合成された $Li \cdot Mn \cdot O_x$ 誘導体である $Li \cdot (Mn_{1-x} \cdot B_x) \cdot O_x$ の化合物であり、 $1.1 \geq X \geq 0.9$ 、 $0.2 \geq Z \geq 0.0$ で、BはV, Cr, Fe, Co, Niから選択される元素である活物質が提案されている。両者とも4~3.8Vまで充電し2.7~2Vまで放電しており、 $Li \cdot Mn \cdot O_x$ の電位曲線のうちの低い方の平坦部を利用している。

発明が解決しようとする課題

このような従来の構成では、高エネルギー密度の電池を実現するのは困難であった。高エネルギー密度の電池を実現するには、4.5ボルトまで充電し3ボルトまで放電する電位曲線のうちの高い方の平坦部を利用する充放電サイクル、つまりXが1以下、望ましくは0.7以下になるまで充電し、Xが1になるまで、あるいは1.85になるまで放電する方が有利である。しかし、Xが0.7以下になるまで充電する高い方の平坦部での充放電のサイクル特性は悪く、約50サイクル

で放電容量は半分に低下した。この劣化の度合は、前記の公報に示された低い方の平坦部の電位曲線を用いる充放電サイクルに比べ極めて大きいものであった。

またXが0.7を超える程度に充電した場合には、充電が不十分な状態であり、十分な放電容量は得にくい。さらに、充電電圧が4Vを超えるため、充電後の電池の自己放電が大であるという問題があった。

本発明はこのような課題を解決するもので、 $Li \cdot Mn \cdot O_x$ を正極活物質とする非水電解質二次電池の正極活物質を改良し、充放電サイクル寿命を長くし、自己放電の少ない非水電解質二次電池を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

リチウムまたはリチウム化合物を負極とし、リチウム塩を含む非水電解質を電解質とする非水電解質二次電池において正極に、式 $Li \cdot M \cdot Mn \cdot O_x$ で表わされ、MはCo, Cr, Ni, TaまたはZnのいずれかであり、かつ0.85

$\leq X \leq 1.15$ であり、 $0.02 \leq Y \leq 0.30$ である正極活物質を用い、充電により正極活物質よりリチウムが抜け、 $X \leq 0.7$ となるまで充電するようにしたものである。

さらに、Li塩とMn化合物と、Co, Cr, Ni, TaまたはZnの塩を混合し、550℃以上の温度で加熱処理して正極活物質を合成するものである。

作用

正極活物質 $Li \cdot Mn \cdot O_x$ はスピネル構造を有する立方晶の結晶構造であり、これを用いた電池内では、充電により結晶からLiが抜き取られ、また、放電によりLiが再び結晶中に入る。充電放電のサイクルを繰り返した後の $Li \cdot Mn \cdot O_x$ をX線回折で調べると結晶性が低下していることがわかった。

さらに、 $Li \cdot Mn \cdot O_x$ としてXの値を変えた活物質を化学的に合成し、電池特性を検討すると、Xの値により放電容量やサイクル特性が変化することがわかった。このことは、活物質そのものの

結晶の安定性が充放電サイクル特性に影響を与えることを示している。

先に述べた小堀らの報告では、正極活物質の電位曲線の低い方の平坦部での充放電では、正極活物質は立方晶と正方晶の結晶変化を起こすのに対し、電位曲線の高い方の平坦部では立方晶を保ち、その格子定数に変化するとしている。つまり上記の2段の平坦部では充放電メカニズムが全く異なっていることになる。高い方の平坦部の充放電のサイクル特性は、低い方の平坦部の充放電のサイクル特性に比べ極めて悪いのは、この充放電メカニズムが全く異なっているためであると考えられる。

そこで、正極活物質の結晶格子定数を小さくすることにより、結晶の安定性が増し、サイクル特性の良好な正極が得られると考えられる。そこで、 $\text{Li} \cdot \text{Mn} \cdot \text{O}_4$ 中のMnの一部をCo、Cr、Fe、Ni、Cu、V、W、Nb、Mo、Ru、Ti、Bi、TaまたはZnに置換した正極活物質を検討した。

活物質の結晶格子定数を小さくすることにより、充放電サイクル特性の良好で、充放電サイクル後の放電容量の大きい二次電池用正極活物質が得られることがわかった。

つぎに、これらの活物質を正極に用いた電池の充電後の自己放電を調べた。その結果、元の $\text{Li} \cdot \text{Mn} \cdot \text{O}_4$ のMnの一部をCo、Ni、Cr、W、Nb、Ti、Ta、またはZnで置換した活物質の場合自己放電は小さかったが、V、Mo、Ru、Bi、Fe、またはCuで置換した活物質では自己放電は大であった。 $\text{Li} \cdot \text{Mn} \cdot \text{O}_4$ をXが0.7以下になるまで充電すると、その電極電位は金属リチウム極に対して4Vを超える。そのため、正極活物質の構成元素の溶解が起こり易くなり自己放電の度合に差を生じたものと考えられる。4V以下の充電電圧では構成元素の溶解は起こりにくく、また自己放電も小さく良好で、上記活物質の間ではほとんど差が見られなかったからである。電位曲線の低い平坦部と高い平坦部では、自己放電の挙動がかなり違っている。

Co、Cr、Fe、Ni、Cu、Ta、またはZnで置換した活物質の格子定数は、もとの $\text{Li} \cdot \text{Mn} \cdot \text{O}_4$ に比べ小さくなったが、V、W、Nb、Mo、Ru、Ti、またはBiで置換した活物質の格子定数は変化がないか、もしくは大きくなった。電池の正極を構成した場合、充放電サイクル特性の向上には、Co、Cr、Fe、Ni、Cu、Ta、Znの場合に効果が見られた。V、W、Nb、Mo、Ru、Ti、Biの場合には改善効果は見られなかった。

上記の公報にはTa、Znを除く全ての金属に効果があるとされている。この違いは、上記の公報の充放電サイクルが、正極活物質の電位曲線の低い方の平坦部での充放電サイクル、すなわち $\text{Li} \cdot \text{Mn} \cdot \text{O}_4$ のXが1.8になるまで放電し、1になるまで充電するサイクルであるのに対して、本発明では高い方の平坦部での充放電のサイクルを含みXが0.7以下になるまで充電され、前述したように結晶系の変化を含めた充放電メカニズムが全く異なるためである。

以上のことより、充放電サイクル特性が良好で自己放電の少ない正極活物質として $\text{Li} \cdot \text{Mn} \cdot \text{O}_4$ 中のMnの一部をCo、Cr、Ni、Ta、またはZnで置換した活物質が好ましいことがわかる。

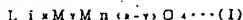
また、 $\text{Li} \cdot \text{Mn} \cdot \text{O}_4$ 中のMnの一部をCo、Cr、Ni、Ta、またはZnで置換した活物質の合成法を検討した。Mnの一部を置換するCo、Cr、Ni、Ta、Znの出発物質として、これらの金属の酸化物を用いるよりも、硝酸塩や硫酸塩、水酸化物などの金属塩を用いて合成した活物質の方が自己放電特性は良好であった。金属塩を用いることにより活物質粒子内の金属元素の分布が均一になっているためと考えられる。合成時の加熱温度も、自己放電特性から550℃以上が好ましい。この効果も活物質粒子内の金属元素の分布の均一性によるものと考えられる。

実施例

以下に本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

(実施例 1)

LiMn_xO_4 中のMnの10%をCo、Cr、Fe、Ni、Cu、V、W、Nb、Mo、Ru、Ti、Bi、Ta、またはZnに置換した正極活物質の充放電サイクル特性を検討した。正極活物質の組成を



で表わす。Mは上記の金属元素であり、 $x=1$ 、 $y=0$ 、2である。

LiMn_2O_4 の製造方法

Li_2CO_3 3モルに対し Mn_2O_3 を4モルの割合でよく混合したものを大気中で900℃で19時間加熱し、 LiMn_2O_4 を合成した。

LiMn_xO_4 のMnの10%を(1)式のMとしてのCo、Cr、Fe、Ni、Cu、V、W、Nb、Mo、Ru、Ti、Bi、Ta、またはZnに置換した活物質の製造方法

Li_2CO_3 と Mn_2O_3 とCo、Cr、Fe、Ni、Cu、V、W、Nb、Mo、Ru、Ti、Bi、TaまたはZnの硝酸塩のいずれかを、(1)式のLi原子数が1に対して、Mn原子数が1.8、

Mの原子数が0.2となるように秤量混合し、大気中で900℃で10時間加熱し活物質を合成した。

電池の製造方法

正極活物質7重量部に対し、導電剤としてのアセチレンブラック2重量部、結着剤としてのポリ4弗化エチレン樹脂1重量部を混合して正極合剤とした。正極合剤0.1グラムを直径17.5mmの円板状に1トン/cm²の圧力でプレス成型して、正極とした。製造した電池の断面図を第1図に示す。成型した正極1をケース2内に置き、正極1の上にセパレータ3としての多孔性ポリプロピレンフィルムを置いた。負極として直径17.5mm厚さ0.3mmのリチウム板4を、ポリプロピレン製ガスケット6を備えた封口板5に圧着し、非水電解質として、過塩素酸リチウムを1mol/l溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、これをセパレータ上および負極上加え、リチウム板4を圧着した封口板5を正極1とセパレータ3を備えたケース2内に挿入して、その後

電池を封口した

電池のサイクル試験

このようにして製造した電池を2mAの定電流で4.5ボルトまで充電し、3ボルトまで放電し、その後この条件での充放電を繰り返した。

この充放電条件では、第1サイクル目では第2図に示すように(1)式の正極活物質中のLiの組成を示すXは電位の高い方の平坦部の左端である0.3になるまで充電し、Xが1.0まで放電したことになる。

正極活物質のサイクル特性を表わす指数として、第10サイクル目の放電容量から第50サイクル目の放電容量を引き、それを第10サイクル目の放電容量で除した値を用いることにした。すなわち、充放電サイクルによる放電容量劣化率であり、この値が小さいほど充放電サイクル寿命特性が良いことになる。第1表に(1)式中のMを変えた活物質を用いたときのそれぞれの劣化率を示す。

(以下余白)

第1表

活物質	劣化率
LiMn_2O_4	0.44
$\text{LiCo}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	0.07
$\text{LiCr}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	0.07
$\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	0.09
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	0.04
$\text{LiCu}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	0.18
$\text{LiV}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	0.45
$\text{LiW}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	0.41
$\text{LiNb}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	0.42
$\text{LiMo}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	0.48
$\text{LiRu}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	0.49
$\text{LiTi}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	0.39
$\text{LiBi}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	0.43
$\text{LiTa}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	0.07
$\text{LiZn}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$	0.14

第1表に示すように、Mnの10%をCo、Cr、Fe、Ni、Cu、TaまたはZnに置換した場合には充放電サイクル特性は向上することがわかる。また、V、W、Nb、Mo、Ru、TiまたはBiに置換した場合には効果は見られなかった。効果が認められた(1)式中のMnの10%を

Coで置換した活物質を用いた電池を(A)とする。さらにCr、Ni、Ta、Zn、FeまたはCuのいずれかで置換した活物質を用いた電池をそれぞれ(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)とする。従来例として金属で置換していない LiMn_2O_4 を用いた電池を(H)とする。第3図、第4図にはこれらの電池の各充放電サイクル回数と放電容量の関係を示した。代表例として(A)と(H)の電池の1サイクル目の充放電曲線を第5図に示す。横軸には、充放電時間とともに通電量より求めた(I)式の活物質中のLi量Xをも示した。図からわかるように、十分な放電量を得るには、4V以上の充電が必要であり、Xの値が0.7以下になるまでの充電が必要である。第6図には電池(A)と(H)の第50サイクル目の充放電曲線を示す。

つぎに、充電電気量のみを変えて同じ条件で充放電した。充電電気量を変えることにより充電終了時には(I)式中のXの量に変化する。そこで、充電電量と放電電気量の関係を、充電終了時のXの

値と、活物質1g当りの放電容量に換算して調べた。第7図には、本発明の一実施例である $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を用いた電池の第1サイクル目の充電電気量と放電電気量の関係を、上記にしたがってプロットした。第7図より、充電状態での正極活物質の組成でXが0.7以下になると十分な放電容量が得られることがわかる。

この充電状態での正極活物質の組成でXが0.7以下になると十分な放電容量となることは、従来例を含めて同じ結果であった。

Mnの10%をCoやCr、Fe、Ni、Cu、Ta、Znに置換した活物質をX回折で調べると、回折パターンは LiMn_2O_4 と同じであった。しかし、その回折線の位置は元の LiMn_2O_4 に比べ高角側にシフトしており格子定数は小さくなっていた。例えば、Coの場合各回折線より求めた格子定数は、元の LiMn_2O_4 の8.24Åに比べ8.21Åと小さくなっていた。格子定数が小さくなることにより、結晶が安定になりサイクル特性が向上したものと考えられる。

なお、本実施例では、Xが0.7以下になる4.5ボルトまで充電し、Xが1になるまで放電した結果を示した。しかし、本発明は放電をXが1まで行なうことに限定したのではなく、Xを0.7以下になるまで充電し、Xが1以上1.8になるまで放電する場合にも有効である。なぜならばXが1と1.8の間の充放電は先の公開公報で開示されているように、従来例の組成でも良好な充放電サイクル寿命特性を示し、本発明の正極活物質においても良好な充放電サイクル寿命特性を示したからである。

(実施例 2)

つぎに、正極活物質(I)式の $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ のXおよびYを変えて正極活物質を合成し、正極活物質の充放電サイクル寿命特性を調べた。

LiMn_2O_4 の製法

実施例1と同様に行なった。

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の製法

Li_2CO_3 と Mn_2O_3 を所定のLi原子分がXモル、Mn原子分が2モルの割合でよく混合した

のち、混合物を大気中で900℃で10時間加熱して合成した。

本実施例では $X=1.20, 1.15, 1.10, 1.05, 1.025, 1.01, 1.0, 0.95, 0.90, 0.85, 0.80$ の正極活物質を合成した。

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ の製法

実施例1で効果のあった(I)式のMとしてのCo、Cr、Fe、Ni、Cu、TaまたはZnに対して、下記のように組成を変えて検討した。 $X=1.20, 1.15, 1.10, 1.05, 1.025, 1.01, 1.0, 0.95, 0.90, 0.85, 0.80$ に対してそれぞれ $Y=0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ のものを作り正極活物質とした。合成法は実施例1と同じで、 Li_2CO_3 と Mn_2O_3 と各種金属の硝酸塩を用いてLi原子分がXモル、M原子分がYモル、Mn原子分が $2-Y$ モルの割合でよく混合したのち、混合物を大気中で900℃で10時間加熱して合成した。

電池の製造と充電放電試験

実施例1と同様に行なった

充電放電サイクル特性として実施例1のように容量劣化率をとり、代表例として Mとして Co を用いた場合の各々の X、Y に対応する活物質の劣化率を第2表に示した。これより正極活物質のサイクル特性の向上には XのLiの量、YのCoの量の両方とも効果があることがわかった。しかし、LiもCoも多すぎると効果がなくなること

(以下余白)

第2表

C o 量 (Y)	0	L i 量 (X)				
		0.80	0.85	0.90	0.95	1.0
	0	0.65	0.58	0.51	0.48	0.44
	0.01	0.59	0.47	0.34	0.32	0.30
	0.02	0.50	0.19	0.18	0.17	0.16
	0.05	0.49	0.19	0.15	0.11	0.11
	0.10	0.48	0.18	0.14	0.09	0.08
	0.20	0.48	0.18	0.12	0.07	0.07
	0.30	0.38	0.15	0.11	0.06	0.06
	0.40	0.45	0.35	0.31	0.27	0.23

C o 量 (Y)	0	L i 量 (X)			
		1.01	1.025	1.05	1.10
	0	0.40	0.38	0.36	0.33
	0.01	0.28	0.26	0.25	0.27
	0.02	0.15	0.13	0.12	0.15
	0.05	0.11	0.11	0.12	0.15
	0.10	0.09	0.09	0.12	0.15
	0.20	0.07	0.07	0.09	0.13
	0.30	0.06	0.06	0.07	0.11
	0.40	0.23	0.23	0.24	0.27

(以下余白)

C o 量 (Y)	0	L i 量 (X)	
		1.15	1.20
	0	0.38	0.41
	0.01	0.31	0.38
	0.02	0.19	0.38
	0.05	0.18	0.36
	0.10	0.18	0.34
	0.20	0.18	0.33
	0.30	0.15	0.23
	0.40	0.31	0.39

さらに、Liの量による効果よりもMnの一部をCoに置換する方が、効果が大きいこともわかった。同じ量でMnをCoに置換した場合、Liの量を1より少し大きくすることにより、最もよい充電放電サイクル寿命特性が得られる。

上記の結果より $Li \cdot Co \cdot Mn_{(x-y)} \cdot O_2$ の Xと Yが $0.85 \leq X \leq 1.15$ 、 $0.02 \leq Y \leq 0.3$ である物質を正極活物質とすることにより、従来の $Li \cdot Mn \cdot O_2$ 正極を用いるよりも、非水電解質二次電池の充電放電サイクル寿命特性を向上させることができる。

Co以外の Cr、Fe、Ni、Cu、Ta、Zn に対しても同じ傾向の結果が得られ、 $0.85 \leq X \leq 1.15$ 、 $0.02 \leq Y \leq 0.3$ で良好な充電放電サイクル寿命特性が得られた。

(実施例3)

実施例1では、(I)式のMの塩として硝酸塩を用いて検討したが、硝酸塩の代わりに炭酸塩、水酸化物を用いて同様の実験を行なった。その結果同様な結果が得られた。これより、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物などの金属塩が有効であることがわかる。

(実施例4)

つぎに、本発明の活物質を用いた電池の自己放電について検討した。実施例1と同じ活物質を用いて、同様に電池を構成した。同じ充電、放電条件で10サイクル充電放電を行ない、11サイクル目の充電が終わった後、60℃で2週間貯蔵した。貯蔵後同じ条件で放電した。10サイクル目の放電電氣量に対する11サイクル目の放電電氣量の比を自己放電率とする。第3表には、各活物質を

用いた電池の自己放電率を示す。

第3表

活物質	自己放電率
LiMnO_2	0.38
$\text{LiCoO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.15
$\text{LiCrO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.22
$\text{LiFeO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.45
$\text{LiNiO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.15
$\text{LiCuO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.43
$\text{LiVO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.41
$\text{LiV}_2\text{O}_5 \cdot \text{MnO}_2$	0.23
$\text{LiNbO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.36
$\text{LiMO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.51
$\text{LiRuO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.44
$\text{LiTiO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.22
$\text{LiBiO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.43
$\text{LiTaO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.15
$\text{LiZnO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.25

もとの LiMnO_2 や MnO_2 の一部を置換する元素として Co 、 Cr 、 Ni 、 Zn 、 Ta 、 W 、 Nb または Ti を用いた活物質正極の電池では自己放電特性は良好であるが Fe 、 Cu 、 V 、 Mo 、 Ru または Bi で置換した活物質を使った電

池では自己放電が大であった。活物質中の Mn の他に置換した金属元素が貯蔵中に電解液中に溶解したためである。

以上の実施例1から4の結果より、 $\text{Li} \cdot \text{M} \cdot \text{Mn}(\text{O})_2$ の M として Co 、 Cr 、 Ni 、 Zn または Ta を用いた場合に、サイクル特性、自己放電特性の良好な活物質となることがわかる。

(実施例5)

実施例4では、(1)式の M の塩として硝酸塩を用いて検討したが、硝酸塩の代わりに Co 、 Cr 、 Ni 、 Zn 、 Ta の炭酸塩、水酸化物、酸化物を用いて同様の試験を行なった。

M の出発原料として、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、酸化物を用いた活物質の自己放電率の結果を第4表に示す。

(以下余白)

第4表

	硝酸塩	炭酸塩	水酸化物	酸化物
$\text{LiCoO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.15	0.14	0.15	0.26
$\text{LiCrO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.22	0.23	0.22	0.27
$\text{LiNiO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.15	0.15	0.16	0.26
$\text{LiTaO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.15	0.14	0.16	0.26
$\text{LiZnO}_2 \cdot \text{MnO}_2$	0.25	0.23	0.24	0.23

炭酸塩、水酸化物などの金属塩を用いた場合には同様な結果が得られた。これより、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物などの金属塩が有効であることがわかる。一次 M として Co 、 Cr 、 Ni 、 Ta 、 Zn の酸化物を使用して合成した活物質を用いた電池では、金属塩を用いた場合よりも自己放電は大きくなった。

金属元素 M の活物質中の分布の不均一性によるものと考えられている。

(実施例6)

$\text{Li} \cdot \text{M} \cdot \text{Mn}(\text{O})_2$ を合成する際の条件について検討した。 $\text{Li} \cdot \text{CO}_2$ と MnO_2 と Ni の硝酸塩を用いて Li 原子分が X モル、 Ni 原子分が

0.2 モル、 Mn 原子分が1.8モルの割合でよく混合したものを、混合物を大気中で加熱温度を変えて10時間加熱して合成した。このようにして合成した活物質を用いて、実施例4と同じ方法で自己放電特性を調べた。第8図に活物質の加熱温度とその活物質を用いた電池の自己放電率の関係を示す。第8図に示すように、550℃以上の加熱温度が望ましいことがわかる。 Ni の硝酸塩の他、炭酸塩、水酸化物、さらに M としての Co 、 Cr 、 Ta 、 Zn の硝酸塩、炭酸塩、水酸化物を用いた場合にも550℃以上で焼成する方が自己放電は小さくなった。この場合にも、金属元素 M の活物質中での分布の不均一によるものと考えている。

また、炭酸リチウムの代わりに、水酸化リチウム、硝酸リチウムなどのリチウム塩を用いた場合も、 MnO_2 の代わりに、 Mn_2O_3 、硝酸マンガンのような Mn 化合物を用いた場合も良好な結果が得られた。

以上の実施例では、電解液として1モル/lの

過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用いた場合の結果であるが、電解液としてこれ以外に、溶質として過塩素酸リチウム、6フッ化硫酸リチウムやトリフロロメタンスルホン酸リチウム、ホウフッ化リチウム、溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどのカーボネート類、ガンマーブチロラクトン、酢酸メチルなどのエステル類を用いた電解液が良好であった。しかしながら、ジメトキシエタンやテトラヒドロフランなどのエーテル類を使用した場合には、自己放電特性は悪く、実施例で示したプロピレンカーボネートを用いた場合の約2倍の自己放電があった。本実施例では正極は4.5V以上の電圧となるため、エーテル類は酸化されるためと考えられる。

なお、非水電解質として上記の電解液の他、リチウム固体電解質を用いた場合においても、本発明の正極は良好な充放電サイクル寿命特性、自己放電特性を示した。

発明の効果

以上の実施例の説明からも明らかなようにリチウムまたはリチウム化合物を負極とし、リチウム塩を含む非水電解質を用いた非水電解質二次電池において正極に、式 $Li \times M \times Mn_{(1-x)}O_2$ で表わされ、MはCo、Cr、Ni、TaまたはZnのいずれか一種であり、かつ $0.85 \leq x \leq 1.15$ であり、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ である正極活性物質を用い、充電により正極活性物質よりリチウムが抜け、 $x \leq 0.7$ になるまで充電することにより、非水電解質二次電池の放電電圧が高くなり、より高エネルギー密度となり、かつ充放電サイクル寿命特性と自己放電特性が向上する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の電池の断面図、第2図は同LiMnO₂正極活性物質中のLi量と開路電位の関係を示す図、第3図、第4図は同電池の充放電サイクル特性を示す図、第5図は同電池の第1サイクルでの充放電特性を示す図、第6図は同電池の第50サイクルでの放電特性を示した図、第7図は同電池の充電時の活性物質の組成と

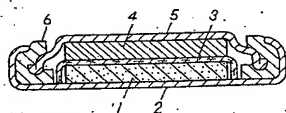
放電容量の関係を示す図、第8図は同活性物質の合成温度と自己放電率を示す図である。

1・・・正極 2・・・ケース 3・・・セパレータ、
4・・・リチウム板 5・・・封口板 6・・・ガスケット

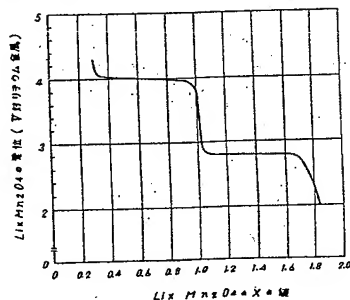
代理人の氏名 井理士 小銀治 明 ほか2名

1 --- 正 極
2 --- ケ ー ス
3 --- セ パ レ ー タ
4 --- リ チ ウ ム 板
5 --- 封 口 板
6 --- ガ ス ケ ッ ト

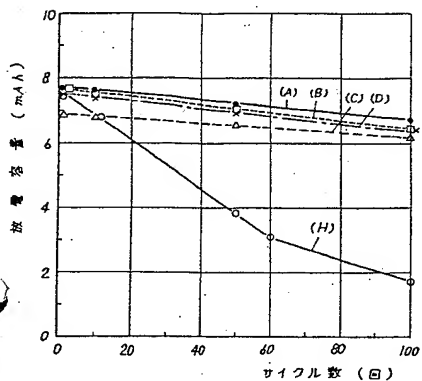
第1図



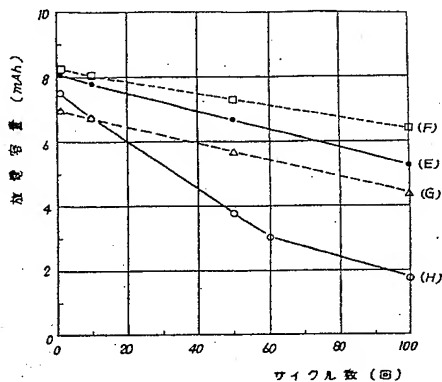
第2図



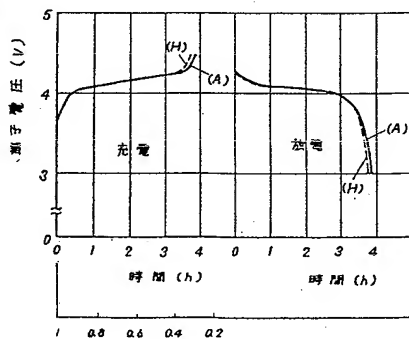
第 3 図



第 4 図

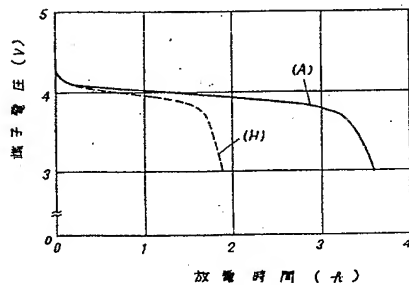


第 5 図

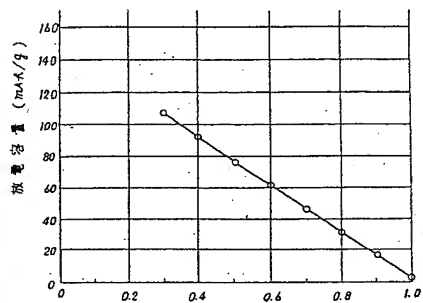


$\text{Li}_x\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4$ の X-線

第 6 図

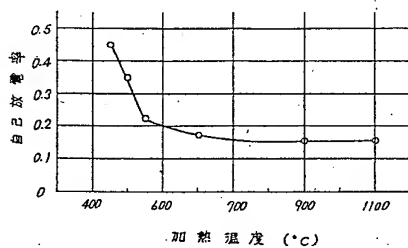


第 7 図



充電終了時の $\text{Li}_x\text{CoO}_2\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ の X の値

第 8 図



加熱温度 (°C)